

Title	Isomerization of Organometal Carbonyls(Abstract_要旨)
Author(s)	Masada, Hiromitsu
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1970-07-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/213426
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	政 田 浩 光 まさ だ ひろ みつ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 219 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Isomerization of Organometal Carbonyls (有機金属カルボニルの異性化)

論文調査委員 (主 査)
教授 武上善信 教授 多羅間公雄 教授 岡野正弥

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はオキソ反応におけるコバルト触媒の異性化作用についてコバルトカルボニル錯体におけるアルキルあるいはアシル基の異性化反応を中心に研究を行ない、さらにオキソ反応における生成物の異性体分布の問題、鉄カルボニル触媒の場合の関連問題などを検討しているものであって、8章からなっている。

第1章は炭素数5および6のアシルコバルトカルボニルの異性化について研究したものである。反応温度30°Cにおいて n-バレリルコバルトカルボニルと α -メチルブチリルコバルトカルボニルの間に異性化平衡が存在すること、異性化には溶媒の影響が見られることなどを示し、次に n-カプロイルコバルトカルボニル (I) α -メチルバレリルコバルトカルボニル (II) との間には相互に異性化が起こるが、 α -エチルブチリルコバルトカルボニル (III) からは主として I が生成し、III から I への直接の異性化が起っていると考えられること、I または II からの III への異性化は困難であることなどを明らかにしている。

第2章では塩化ベンジルと $\text{KCo}(\text{CO})_4$ とを 30—50°C で反応させ、生成物をアルコール・ヨウ素で処理すると予想されるフェニル酢酸エチル以外に o-トルイル酸エチルが生成することを示し、ベンジルコバルトカルボニルまたはフェニルアセチルコバルトカルボニルの o-トルイルコバルトカルボニルへの異性化が起っていること、このときコバルトヒドロカルボニルが顕著な異性化促進効果を有すること、一酸化炭素雰囲気よりも窒素雰囲気の方が異性化にとって適当であり、トリカルボニル型のような一酸化炭素の少ない状態が異性化活性種として重要であると考えられることなどを述べている。

第3章ではクロトン酸エチルまたはビニル酢酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応生成物の異性体組成について検討し、いずれにおいてもカルベトキシ基に対して α , β および γ 位に $-\text{COCO}(\text{CO})_n$ 基の導入された化合物が生成するが、反応初期には α および β 位、時間の経過と共に γ 位への導入が多く、異性化平衡は γ 位導入物の側に片寄っていることを示している。次にアクリル酸エステルの同様の反応においてアルコール側の構造を変化させたときの α 位導入物から β 位導入物への異性化の容易さはベンジル、アリル、エチル、イソプロピル、ブチル、シクロヘキシルの順に減少し、エステルグループの電子

吸引効果がこの異性化を促進すると説明している。

第4章の研究は前章の場合をさらに長鎖の化合物に拡張したものである。2—ペンテン酸エチルまたは2—ブロムペンタン酸エチルから得られるコバルトカルボニル錯体では、反応の初めにはカルベトキシ基の α 位に—COCO (CO) n の導入があり、時間の経過と共にカルベトキシ基から遠い分子末端への—COCO (CO) n の移動が顕著になることを認め、 β 位への導入物はほとんど見当たらないことを示し、副反応として還元反応が起り易いことを明らかにし、コバルトカルボニル錯体の安定性を論じている。またさらに長鎖の2—ヘキセン酸エチル、2—オクテン酸メチル、2—ノネン酸メチルについても検討し、同様の結果を得ている。

第5章は1—ペンテンとコバルトヒドロカルボニルの反応における生成物の異性体組成について研究し、10°C、4時間の反応条件下でのカプロイルコバルトカルボニルと α —メチルバレリルコバルトカルボニルの生成割合に及ぼす各種溶媒の影響を明らかにし、この条件下では異性化はおこりにくいことを合わせて明らかにしている。次にプロピレンのオキソ反応における溶媒の影響を調べ、アシルコバルトカルボニル生成過程とその異性化過程にわけて溶媒の影響を論じている。

第6章はロジウムカルボニル触媒を用いてのアクリル酸エチルのオキソ反応における生成物の異性体分布を詳しく検討したものである。主生成物である α および β —カルベトキシプロピオンアルデヒドのうち直鎖状のカルボニル化物である後者の生成割合は次のように顕著に変化した。すなわち反応温度を90から120°Cに変化させると22から85%に、一酸化炭素圧を40から160気圧に上昇させると75から47%に、水素圧を同様に上昇させると68から40%に変化し、コバルト触媒の場合に比較するとイソ構造の α 体の多いところでの変化であった。

第7章はアクリル酸エチルと $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ との反応における生成物の異性体組成を調べ、その結果を α および β —ブロムプロピオン酸エチルと $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ との反応の結果によって確かめているものであって、カルベトキシ基に対して β 位においてカルボニル化の起った化合物から α 位のそれへの異性化は容易であるが逆の異性化は困難であることを認め、クロトン酸およびビニル酢酸のエステルについても同様の結果を得ている。なおスチレン、1—ペンテン、1—ヘキセンについても $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ との反応を行ない生成物組成を検討している。なおこれらにおいては異性化現象は認められないことを示している。

第8章はフェニルアセチレン、1—ブチン、プロピオール酸エチルなどと $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ などとの反応における生成物の異性体組成を検討したものである。付加の方向は用いる金属カルボキシレートの種類、アセチレンの種類の影響を受けて著るしく異なるが、概してニッケルカルボニルを用いた場合の付加の方向とは逆の生成物が多く、また生成異性体相互間の異性化は困難であることが明らかにされている。

論文審査の結果の要旨

この論文はオキソ反応およびレッペ反応における生成物の異性体分布の問題を契機として研究に着手し、オレフィンあるいはアセチレンからの有機コバルトカルボニルあるいは有機鉄カルボニル錯体の生成およびこれら有機金属カルボニルの異性化について系統的に研究し、その関連においてオキソ反応生成物

の異性体分布の問題を論じているものであって、得られた成果を分類して示すと次のようである。

1. 炭素数5および6のアシルコバルトカルボニルについて $\text{—COCO}(\text{CO})_n$ (または $\text{—Co}(\text{CO})_n$)の移動による異性化が容易に進むことを示し、逐次的な移動によらない異性化の可能性を示し、さらに塩化ベンジルと $\text{KCo}(\text{CO})_4$ の反応の結果からこのような移動が芳香族側鎖から芳香族核へ向っても可能であることを示している。

2. クロトン酸、ビニル酢酸、2—ペンテン酸、2—ヘキセン酸などの不飽和酸のエチルエステルとコバルトヒドロカルボニルの反応において $\text{—COCO}(\text{CO})_n$ はカルベトキシ基の α 位にまず導入され、時間の経過と共に ω 位に移動し易いことを示し、アシルコバルトカルボニル錯体の安定性について考察し、これに関連してアクリル酸エステルの場合についてアルコール側の構造変化の影響を調べ、エステル基の誘起効果によって異性化の方向、錯体の安定性が説明できることを示している。

3. オレフィンとコバルトヒドロカルボニルの反応生成物の組成に及ぼす溶媒の影響を合わせ考察して、オキシ反応の生成物組成を支配する過程はトルエン、ジオキサン、酢酸ブチルなどの溶媒(末端カルボニル化生成物が多い)では異性化であり、アセトン、エーテルなどの溶媒(末端カルボニル化生成物が少ない)ではカルボニル化の際の方向性であることを示している。

4. ロジウム触媒を用いたときのオキシ反応生成物の組成を詳細に調べ、反応諸条件の影響がコバルト触媒の場合と同じ傾向にあり、ロジウム触媒のときの反応径路はコバルト触媒のそれと類似のものと考えられることを明らかにしている。

5. 1および2と同様の研究をアシル鉄カルボニル錯体について行ない、アクリル酸エチル、クロトン酸エチルの場合には異性化の方向がコバルトの場合と逆になること、1—ペンテン、スチレンなどの場合には異性化が起らないことを示し、コバルトの場合との相違を明らかにしている。

6. アセチレン類と $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ などとの反応における付加の方向を調べ、ニッケルカルボニルの場合と異なることを示し、この場合の生成錯体は異性化を起こしにくいことを明らかにしている。

これを要するに本論文は有機コバルトカルボニルおよび有機鉄カルボニルの生成反応および異性化反応について詳細な研究を行ない新しい知見を加えると共に、ここに得られた結果を用いてオキシ反応の生成物組成に及ぼす溶媒の種類ならびに反応諸条件の影響を明らかにしているものであって学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。